

WEST



Generate Collection

L7: Entry 1 of 8

File: JPAB

Aug 31, 1999

PUB-NO: JP411236971A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11236971 A
TITLE: BELLOWS APPLIED WITH SURFACE TREATMENT

PUBN-DATE: August 31, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

OMI, TADAHIRO
NITTA, TAKEHISA
MIZUNO, YOSHIYUKI
TAKANO, HARUYUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

OMI TADAHIRO
ULTLA CLEAN TECHNOLOGY KAIHATSU KENKYUSHO:KK

APPL-NO: JP10339066
APPL-DATE: November 30, 1998

INT-CL (IPC): F16 J 3/04; C23 C 22/34; H01 L 21/3065

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve corrosion resistance or plasma resistance and extend life by forming a fluoride passive film on the whole or part of the inner and outer faces of a bellows main body or plates and connection sections forming it.

SOLUTION: As an example of application to the bellows used in a semiconductor manufacturing device, a chamber 101 using welded bellows is decompressed by an exhaust system, an electrode 102 to be applied with high-frequency power is installed, high-frequency power is applied to the electrode 102 via a high-frequency power supply 103, a coaxial cable 104 and a matching circuit 105, and plasma 106 is excited. The chamber 101 is filled with the corrosive gas atmosphere 107, the welded bellows made of austenitic stainless steel are exposed to corrosive gas, and a surface treatment is applied to a bellows main body 108. An electroless Ni-P plated film is formed on the surface of the bellows main body 108 as the surface treatment, and a fluoride passive film 109 of NiF

COPYRIGHT: (C) 1999, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-236971

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月31日

(51) Int.Cl.⁶

F 1 6 J 3/04

C 2 3 C 22/34

// H 0 1 L 21/3065

識別記号

F I

F 1 6 J 3/04

C 2 3 C 22/34

H 0 1 L 21/302

A

B

B

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-339066

(22) 出願日 平成10年(1998)11月30日

(31) 優先権主張番号 特願平9-331951

(32) 優先日 平9(1997)12月2日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000205041

大見 忠弘

宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2-1-17-301

(71) 出願人 596089517

株式会社ウルトラクリーンテクノロジー開発研究所

東京都文京区本郷4-1-4

(72) 発明者 大見 忠弘

宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2の1の17の301

(74) 代理人 弁理士 福森 久夫

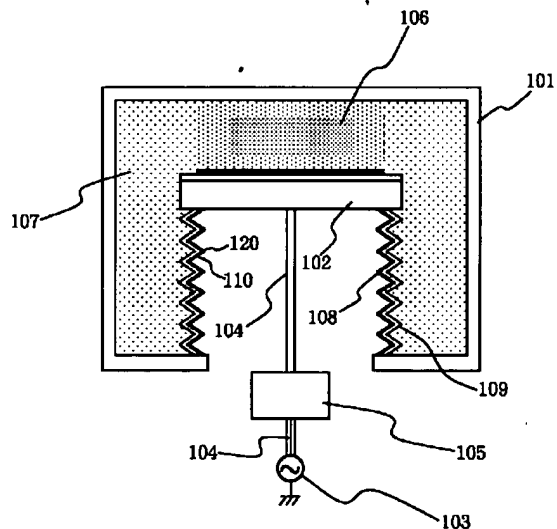
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面処理が施されたペローズ

(57) 【要約】

【課題】 ペローズが半導体製造装置等において、腐食性ガスもしくは電子、イオン、ラジカルといった荷電粒子が存在するプラズマ等に直接曝される雰囲気内にて使用される場合のペローズの耐腐食性もしくは耐プラズマ性を向上させ、長寿命化を図ることが可能なペローズを提供することを目的とする。

【解決手段】 ペローズ本体108またはそれを形成する各プレート110、接合部の内外面の全面又は部分にフッ化不動態膜あるいは酸化不動態膜109が形成されたことを特徴とする。また、フッ化不動態膜109上にフッ化炭素系ポリマーによるコーティングが施されていることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ベローズ本体またはそれを形成する各プレート、接合部の内外面の全面又は部分にフッ化不動態膜が形成されたことを特徴とする耐プラズマ性、耐腐食性に優れたベローズ。

【請求項2】 前記フッ化不動態膜上にフッ化炭素系ポリマーによるコーティングが施されていることを特徴とする請求項1記載のベローズ。

【請求項3】 ベローズ本体またはそれを形成する各プレート、接合部の内外面の全面又は部分に酸化不動態膜が形成されたことを特徴とする耐腐食性に優れたベローズ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、表面処理が施されたベローズに係り、特に耐食性ないし耐プラズマ性に優れたベローズに関する。

【0002】

【従来の技術】 真空産業は、今更述べるまでもなく、近年急速に発展している分野であり、内容的にも中性粒子である気体分子だけを扱っていた真空から、電子、イオン、プラズマといった荷電粒子を利用する真空まで、その取り扱い範囲が広がった。

【0003】 このためベローズも、従来のOリングに代表されるようなパッキンシールでは困難な高真空用のシール部品として、例えば各種の半導体製造設備、核融合実験装置、荷電粒子加速器などの駆動部分のシールやバルブの部品として多く利用されるようになってきている。

【0004】 これにつれて、特殊な材質、ベローズ材の表面状態、低透磁率、高速度変位、耐放射線性、長寿命など、ベローズの性能について高度の仕様を求められる傾向が、次第に多くなってきた。

【0005】 一般に、ベローズは、その製造方法の違いにより、溶接ベローズ、成形ベローズ、デポジットベローズの3種類に大別される。

【0006】 特に、溶接ベローズは精密にプレス成形されたドーナツ上の薄肉金属板の内縁、外縁をそれぞれ自動溶接（溶接方法は一般にTIG溶接が用いられる）して作製されるものであり、次なる特徴を有している。

【0007】 ①材質の選択性が広い。すなわち、酸、アルカリまたは他の化学薬品、ガスなどに耐える金属材料が、広範囲に選択できるため、耐圧力、耐熱、耐久性が大きく、アウトガスの量が少ない材質を適宜選択することができる。

②内外径の寸法に対する自由度が高い。

③変位量が大きくコンパクトになる。

④バネ特性、寿命などの特性が比較的確実に予測できる。

【0008】 しかし、従来のベローズは、腐食性ガスに対する耐食性が必ずしも良好ではなく、また、耐プラズ

マ性も必ずしも良好ではない。また、破断にいたるまでの繰り返し使用数が少ない、すなわち、寿命が短いという問題点を有している。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、ベローズが半導体製造装置等（これに限定されるわけではない）において、腐食性ガスもしくは電子、イオン、ラジカルといった荷電粒子が存在するプラズマ等に直接曝される雰囲気内にて使用される場合のベローズの耐腐食性もしくは耐プラズマ性を向上させ、長寿命化を図ることが可能なベローズを提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明のベローズは、ベローズ本体またはそれを形成する各プレート、接合部の内外面の全面又は部分にフッ化不動態膜が形成されたことを特徴とする。

【0011】 本発明のベローズは、ベローズ本体またはそれを形成する各プレート、接合部の内外面の全面又は部分に酸化不動態膜が形成されたことを特徴とする。

【0012】 なお、前記フッ化不動態膜上にフッ化炭素系ポリマーによるコーティングを施すことが好ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】 現在、様々なベローズが多種多様に利用されているが特に溶接ベローズに関しては、一枚一枚のプレートを溶接して形成されているためベローズの寿命に関しては、溶接部の強度が問題となる。

【0014】 そこで、腐食性ガスもしくは電子、イオン、ラジカルといった荷電粒子が存在するプラズマ等に直接曝される溶接部もしくは溶接部を含めた全体を表面処理することにより、耐腐食性、耐プラズマ性を向上させ、長寿命化を図ることが可能である。

【0015】 具体的には、フッ化不動態化処理及び酸化不動態化処理を施す。

【0016】 それぞれの表面処理技術に関しては、酸化不動態化膜は腐食性ガスの雰囲気内においては、非常に優れた耐性を持ち、フッ化不動態化膜は水素系化合物に対し触媒性を持つため、水素系化合物の含まれた雰囲気内でベローズを使用する場合には、その膜上にCFポリマーのコーティングを設ける必要があることを除けば、耐腐食性及び耐プラズマ性には非常に優れた特性をもつことが明らかである。

【0017】 又、ベローズの材質として幅広く選択可能であり、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレスその他の金属あるいは合金が用途に応じ適宜選択可能である。特に、アルミニウム合金やオーステナイト系ステンレス、フェライト系ステンレスが好ましい。溶接ベローズのベローズ本体は各プレートの内縁、外縁を溶接することにより形成されるが、オーステナイト系ステンレスを用いた場合には溶接部に酸化不動態膜形成処理を行っても溶接部には耐食性に優れた最表面がクロム酸化物

からなる酸化不動態膜が形成されない場合がある。かかる場合であっても従来の溶接ベローズよりは耐食性に優れた寿命は長い、フェライト系ステンレスを用いた場合には溶接部においても最表面がクロム酸化物からなる酸化不動態膜の形成が可能であり、オーステナイト系ステンレスの場合より耐食性に優れた長寿命であるため酸化不動態膜を形成する場合にはフェライト系ステンレスを用いることが好ましい。

【0018】また、アルミニウムを利用する際にも、アルミニウム中に3.5重量%程度のマグネシウムが含まれるAl-Mg系アルミニウム合金を用い、フッ化不動態膜処理を行い、 $AlF_3 + MgF_2$ というフッ化不動態膜を生成せしめることにより耐食性、耐プラズマ性に特に優れたベローズを提供することがあてできる。さらに、このフッ化不動態膜上に、CF（フッ化炭素）系のポリマーコーティングを施すことにより、耐プラズマ性、耐腐食性がさらに向上する。

【0019】なお、フッ化不動態膜の形成は、例えば次のように行うことが好ましい。かかる形成方法により略化学量論比を満足するフッ化不動態膜が形成される。この略化学量論比を満足するフッ化不動態膜は耐食性、耐プラズマ性により優れている。

【0020】表面に存在する自然酸化膜を除去した金属材料を、高純度（好ましくは不純物濃度は数ppb以下）の不活性ガス中でベーキングし、金属表面に吸着している水分などを脱離した後フッ素化し、少なくともその表面の一部または全面に金属フッ化物からなるフッ化不動態膜を形成せしめ、更に再度高純度（好ましくは不純物濃度は数ppb以下）の不活性ガス雰囲気下で熱処理を行う。

【0021】ベーキング温度は、付着水分を除去し得る温度ならば特に限定されない。たとえば、ステンレス、ニッケル、ニッケル合金、銅、銅合金、クロム、コバルト、コバルト合金、チタン、チタン合金においては350～600℃が好ましく、400～500℃がより好ましい。ベーキングの時間は1～5時間が好ましい。ベーキング温度が350℃未満では、金属材料の母材表面の付着水分が完全には除去されず、このような状態でフッ素化を行うと形成されたフッ化不動態膜は、たとえばニッケルの場合、化学量論比を満足した完全なフッ化不動態膜は得られないことがある。アルミニウム、アルミニウム合金のベーキング温度は150～400℃が好ましく、200～300℃がより好ましい。

【0022】フッ素化温度については、ニッケル、モネル、銅、銅合金、クロムに於いては200～500℃が好ましく、250～450℃がより好ましい。フッ素化の時間は、1～5時間が好ましい。ステンレスのフッ素化温度は100～300℃が好ましく、150～265℃がより好ましい。フッ素化の時間は、1～5時間である。アルミニウム、アルミニウム合金のフッ素化温度は

200～400℃が好ましく、250～350℃がより好ましい。

【0023】実際、溶接ベローズに前記表面処理を施そうとした場合、プレス、脱脂・洗浄、複合電解研磨あるいは電解研磨、溶接をしてベローズを制作し、これを前記方法にてフッ化処理を行い、フッ化不動態膜を形成する。あるいは、溶接前に前記方法にてフッ化不動態膜を形成し、溶接後、再度溶接部にフッ化不動態膜を形成する目的でフッ化処理することがより好ましい。こうすることにより、ベローズの溶接部は勿論のこと、それを含めた全体まで表面処理が可能となる。

【0024】また、酸化不動態膜の形成は、例えば次のように行うことが好ましい。かかる形成方法により最表面がクロム酸化物のみからなる（鉄酸化物を含まない）酸化不動態膜が形成される。この最表面がクロム酸化物のみからなる酸化不動態膜は耐食性に極めて優れた酸化不動態膜である。

【0025】酸化不動態膜の形成は、例えば次のように行えばよい。ステンレス鋼母材表面に微結晶からなる加工歪層を形成し、次いで、不活性ガス中においてベーキングを行うことによりステンレス鋼の表面から水分を除去し、次いで、不活性ガスと、500ppb～2%の H_2O ガスとの混合ガス雰囲気中において、450℃～600℃の温度で熱処理を行う方法。

【0026】ステンレス鋼を複合電解研磨あるいは電解研磨し、次いで、不活性ガス中においてベーキングを行うことによりステンレス鋼の表面から水分を除去し、次いで、水素ガス又は水素と不活性ガスとの混合ガス中に酸素又は水分を1%以下含有するガス雰囲気中において300℃～600℃の温度で熱処理を行う方法である。

【0027】実際、溶接ベローズに前記表面処理を施そうとした場合、プレス、脱脂・洗浄、複合電解研磨あるいは電解研磨、溶接をしてベローズを製作し、これを前記方法にて処理を行い、酸化不動態膜を形成する。但し、この方法では溶接部に確実に酸化不動態膜を形成することは困難である為、溶接前に前記方法にてベローズを構成する各プレートに酸化不動態膜を形成し、その後、前記酸化処理雰囲気中にて溶接を行うことにより、溶接部においても完全な酸化不動態膜を形成することが可能となり、後者のこの方法がより好ましい。

【0028】他の方法によってもよい。

【0029】

【実施例】以下図面を参照して本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0030】（実施例1）図1は、本発明に係る表面処理技術（ここではフッ化不動態膜処理技術を採用した）を半導体製造装置（プラズマエッチング装置）内にて使用される場合のベローズに適用した時の一例を示す模式的な断面図である。

【0031】なお、ここではベローズとしてステンレス

製の溶接ベローズを用いたがこれに限られるものではない。

【0032】図1において、101はチャンバを示し、チャンバ内は不図示の排気システムにより排気され減圧となっている。チャンバ内には、高周波が印加される電極102が設置され、高周波電源103、同軸ケーブル104、整合回路105を介して高周波電力が電極に印加され、プラズマ106が励起される。又、この時チャンバ内は腐食性ガス雰囲気107で満たされているため、オーステナイト系ステンレス鋼製である溶接ベローズは腐食性ガスに曝されるベローズ本体に表面処理が施されている。

【0033】この表面処理は、フッ化不動態化処理である。すなわち、ステンレス鋼製のベローズ本体108（プレート110同士を溶接し溶接部120を有する）の表面上に無電解Ni-Pメッキ膜を10～20μmを形成し、フッ化処理を行うことにより、NiF₂のフッ化不動態化膜109が形成される。このフッ化不動態化膜109は、水素系化合物に対し触媒作用を示し、水素化合物ガスを分解するという性質があることを除くと、非常に優れた脱ガス特性、耐プラズマ性、耐腐食性（HF、HCl等ハロゲン系の活性なガスに対する腐食性）をもつ。

【0034】本例では、この表面処理を施した溶接ベローズと全く表面処理を行っていない溶接ベローズのそれぞれの寿命試験を行った。

【0035】試験条件は、ベローズ外部は腐食性ガスを含んだプラズマ雰囲気、内部は大気圧であり、伸縮量は同一ベローズを使用した為一緒である。

【0036】又、伸縮速さは150～300r.p.m.、作動波形は正弦波、同一伸縮率120%（標準仕様の伸縮量を30mmとした場合、36mmにて作動させる）で繰り返し試験を行った。その結果、表面処理を施したベローズの場合は1.0×10⁴回、処理を施さないものは1.4×10³回にて、溶接部分から破断が生じた。

【0037】このことから、腐食性ガス雰囲気もしくはプラズマ雰囲気内に直接ベローズが曝されるようなところにベローズを使用する場合はフッ化不動態化処理を行うことにより耐腐食性及び耐プラズマ性を向上させることが可能となり、高寿命化が図ることができる。

【0038】（実施例2）本例が実施例1と異なる点はベローズの材質をオーステナイト系ステンレス鋼からフェライト系ステンレス鋼を溶接ベローズの材質として、プラズマや腐食性ガスに曝される部分に表面処理として酸化不動態化処理を施した点であり、ベローズの溶接部分においても酸化不動態化処理を施す為である。

【0039】本例においても実施例1と同じ方法、条件（しかし、ここではプラズマは励起させず、腐食性ガス雰囲気内にて寿命試験を行った。その結果は実施例1と

ほぼ同様の結果が得られた。表面処理を施したベローズの場合は1.2×10⁴回、処理を施さないものは1.6×10³回で、溶接部分から破断が生じた。よって、表面処理を施すことにより、溶接ベローズの耐腐食性が向上するため、長寿命化を図ることができた。

【0040】（実施例3）本例が実施例1と異なる点は、プラズマや腐食性ガスに曝される部分に表面処理（ここではフッ化不動態化処理を施した）を施し、その表面処理された膜NiF₂上にCFポリマーによるコーティングを施した点が違う点である。

【0041】従来フッ化不動態化膜では、シラン等の水素化合物ガスを使用する条件下においては触媒性を有し、比較的低温度で分解が進行するので適当ではなかったが、この技術の採用によりそれらの問題を解決し、より耐プラズマ性を向上させたことが大きな特徴である。

【0042】図2において、本技術をシラン等の水素化合物ガスによるプラズマに曝される部分に形成されたフッ化不動態化膜202上にCFポリマーのコーティング201を形成し、実施例1と同じ方法、条件により寿命試験を行ったが、実施例1、2の時とほぼ同等な結果を得ることができた。

【0043】表面処理を施したベローズの場合は9.0×10³回、処理を施さないものは1.2×10³回で、溶接部分から破断が生じた。

【0044】よって、表面処理を施すことにより、溶接ベローズの耐腐食性もしくは耐プラズマ性が向上するため、長寿命化を図ることができた。

【0045】（実施例4）本例が実施例1と異なる点は、プラズマや腐食性ガスに曝される部分に表面処理（ここでは酸化不動態化処理を施したがこれに限定されるわけではない）を施し、溶接ベローズの内面は、高周波インピーダンスを低減させる目的で低抵抗の金属のメッキ（ここでは銀メッキを施したがこれに限定されるわけではない）を施した点である。

【0046】図3において、プラズマや腐食性ガスに曝される部分に表面処理301を施し、ベローズ内面（プラズマもしくは腐食性ガスに曝されない箇所）に銀メッキ302を施し、実施例2と同一方法、条件にて寿命試験を行った。その結果、実施例1～2の時とほぼ同等な結果を得ることができた。表面処理を施したベローズの場合は寿命試験結果は8.0×10³回、処理を施さないものは1.0×10³回であり、表面処理によりベローズの長寿命化が図れていることが分かる。

【0047】また、内面に低抵抗金属である銀のメッキを施したことにより、プラズマエッチング装置における高周波電力の損失が約60%から約50%程度まで低減された。この上記方法により、溶接ベローズの耐腐食性、耐プラズマ性が向上すると共に、高周波インピーダンスを低減し、高周波電力の損失の低減を図ることにより、装置の高性能化も実現した。

【0048】（実施例5）本例が、実施例1と異なる点は、アルミニウム合金製のベローズを用いた点である。これは、純アルミニウムに2.5%マグネシウムを含んだアルミニウム合金であり、これをフッ化処理することにより、 $AlF_3 + MgF_2$ というフッ化膜が生成される。この膜は、脱ガス特性、耐腐食性、耐プラズマ性に非常に優れていることはわかっている。

【0049】本例においても実施例1と同じ方法、条件により寿命試験を行った。その結果は実施例1、2とほぼ同様の結果が得られた。表面処理を施したベローズの場合1.3×10⁴回、処理を施さないものは1.5×10³回で、溶接部分から破断が生じた。表面処理を施すことにより、溶接ベローズの耐腐食性もしくは耐プラズマ性が向上し、長寿命化を図ることができた。

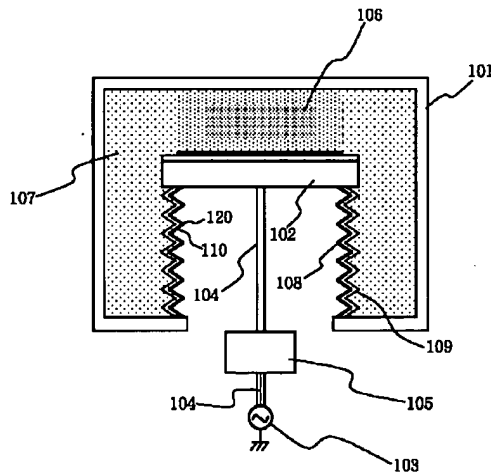
【0050】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、特殊雰囲気内（腐食性ガス、プラズマ等）にて使用されるベローズに関しては、表面処理、例えばフッ化不動態処理、酸化不動態処理等を行うことにより、耐腐食性、耐プラズマ性を向上させベローズの長寿命化を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るベローズに表面処理（フッ化不動態処理）を施した一例を示す模式的な断面図である。

【図1】



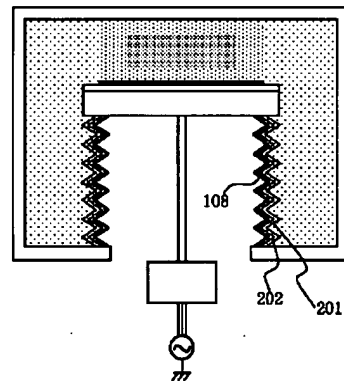
【図2】本発明に係るベローズに表面処理（フッ化不動態処理）を施した上にCFポリマーのコーティングを施した一例を示す模式的な断面図である。

【図3】本発明に係るベローズにおいて、プラズマや腐食性ガスに曝される部分へ表面処理（酸化不動態処理）を施すと同時に高周波インピーダンスを低減させるため、低抵抗の金属のメッキを施した一例を示す模式的な断面図である。

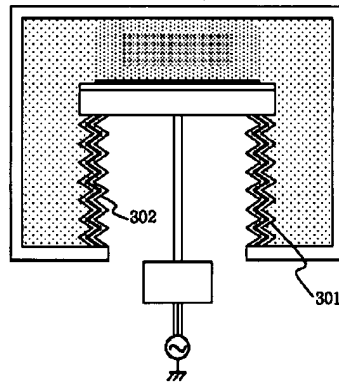
【符号の説明】

- 101 チャンバ、
- 102 電極、
- 103 高周波電源、
- 104 同軸ケーブル、
- 105 整合回路、
- 106 プラズマ、
- 007 腐食性ガス雰囲気、
- 108 ベローズ本体、
- 109 フッ化不動態膜（酸化不動態膜）、
- 110 プレート、
- 120 溶接部、
- 201 CFポリマーコーティング、
- 202 フッ化不動態膜、
- 301 酸化不動態膜、
- 302 銀めっき。

【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 新田 雄久
東京都文京区本郷4丁目1番4号株式会社
ウルトラクリーンテクノロジー開発研究所
内

(72)発明者 水野 善之
愛知県新城市川田字本宮道8-52 バルカ
ーセイキ株式会社

(72)発明者 高野 晴之
宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉(無番地)
東北大学内